

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-105317

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

F01N 3/08

F01N 3/08

B01D 53/56

B01D 53/74

F01N 3/02

(21)Application number : 06-243985

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 07.10.1994

(72)Inventor : YOSHIDA TOSHIHIKO

## (54) EXHAUST GAS PROCESSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce NO<sub>x</sub> and particulates in exhaust gas by low temperature plasma under the atmospheric pressure.

CONSTITUTION: A substrate layer 1 made of a high electric conductivity material, an electronic insulating layer 2 made of a ceramic material and an electrode 3 made of a heat resisting, high electric conductivity material are constitutionally laminated. An AC source 5 is connected between the substrate layer and electrode to excite oxygen remaining in exhaust gas by low temperature plasma under the atmosphere so that CO<sub>2</sub> is generated by reaction of excitor to particulates, and NO<sub>x</sub> is decomposed by the excitor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

F 0 1 N 3/08

識別記号

Z A B D

C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/56

53/74

B 0 1 D 53/34

1 2 9 C

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-243985

(22) 出願日

平成6年(1994)10月7日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 吉田利彦

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

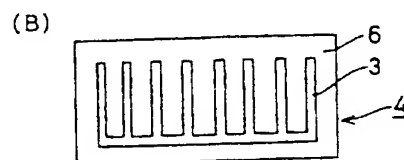
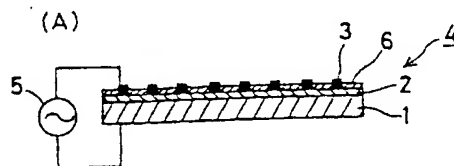
(74) 代理人 弁理士 久保田 耕平 (外8名)

(54) 【発明の名称】 排ガス処理装置

(57) 【要約】

【目的】 大気圧下での低温プラズマにより排ガス中の $\text{NO}_x$  およびパーティキュレートを実効かつ効果的に低減させる。

【構成】 高電気伝導性材料からなる基板層1と、セラミック材料からなる電子絶縁層2と、耐熱性の高電気伝導性材料からなる電極3とを積層して構成され、前記基板層および電極間に交流電源5を接続し、大気圧下での低温プラズマにより排ガス中の残存酸素を励起させ、励起種とパーティキュレートの反応による $\text{CO}_2$ 化と励起種による $\text{NO}_x$ の分解を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】高電気伝導性材料からなる基板層と、セラミック材料からなる電子絶縁層と、耐熱性の高電気伝導性材料からなる電極とを積層して構成され、前記基板層および電極間に交流電源を接続し、大気圧下での低温プラズマにより排ガス中の残存酸素を励起させ、励起種とパーティキュレートの反応による $\text{CO}_2$ 化と励起種による $\text{NO}_x$ の分解を行うことを特徴とする排ガス処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関において、排ガス中の $\text{NO}_x$ およびパーティキュレートを低減させることができる排ガス処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、排気ガス中の $\text{NO}_x$ 除去は、一般のガソリンエンジンの場合には、その排気を三元触媒に導入することにより通常行われているが、ディーゼルエンジン等の場合には、排気ガス中の酸素量が多いために三元触媒が使用できず、還元触媒を用いることにより排気ガス中の $\text{NO}_x$ を浄化するようにしている。しかしながら、従来の還元触媒は、低温から幅広い温度範囲で $\text{NO}_x$ 活性が得られず、ディーゼルエンジンのような内燃機関では十分な $\text{NO}_x$ 浄化が行えないという問題を有している。

【0003】この問題を解決するために、大気圧下で低温プラズマを発生させ、この低温プラズマによる励起エネルギーによって排ガス中の $\text{NO}_x$ の低減が可能であるという研究報告がなされている（電気学会論文誌B、平成5年113巻5号第463頁～第467頁）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記低温プラズマによる方式においては、電極間空間に高電界をかけてプラズマ放電を行うため、空間に存在するガスの組成や外部湿度の影響によって電界が変化する結果、再現性の面で不安定であり安定した $\text{NO}_x$ の低減ができないという問題を有し、また、パーティキュレートに関しては有望な結果が得られていない。

【0005】本発明は上記問題を解決するものであって、大気圧下での低温プラズマにより排ガス中の $\text{NO}_x$ およびパーティキュレートを安定かつ効果的に低減させることができる排ガス処理装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そのために本発明の排ガス処理装置は、高電気伝導性材料からなる基板層と、セラミック材料からなる電子絶縁層と、耐熱性の高電気伝導性材料からなる電極とを積層して構成され、前記基板層および電極間に交流電源を接続し、大気圧下での低温

プラズマにより排ガス中の残存酸素を励起させ、励起種とパーティキュレートの反応による $\text{CO}_2$ 化と励起種による $\text{NO}_x$ の分解を行うことを特徴とするものである。

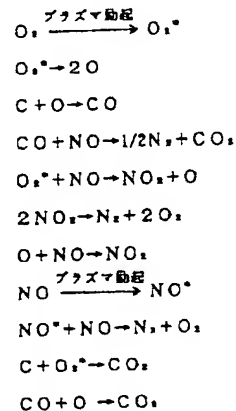
【0007】本発明の実施態様としては、基板層、電子絶縁層および電極からなる積層体を波形箔材とし、2枚の波形箔材を電子絶縁層と電極とが接触しない向きで、同時に巻き上げてハニカム体を構成するものや、箔材を層状に折り畳んだ構成が挙げられる。また、電子絶縁層の表面に触媒層を設けてもよく、その場合には、処理効果を増進させることができる。また、電極上を覆うように電極保護層を設けることもできる。

## 【0008】

【作用】本発明は、原理的には、大気圧下での低温プラズマにより排ガス中の残存酸素を励起させ、励起種とパーティキュレートの反応による $\text{CO}_2$ 化と励起種による $\text{NO}_x$ の分解をめざす。この場合、残存酸素の励起によって生成するオゾンが反応に関与することもあり得ると考えられる。以下に反応例を示すが、この他にもオゾン関連反応などが考えられる。

## 【0009】

## 【化1】



## 【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の排ガス処理装置の1実施例を示し、図1(A)は模式的断面図、図1(B)は模式的平面図、図2は、本発明の排ガス処理装置の他の実施例を示す模式的断面図である。

【0011】図1において、本発明の排ガス処理装置は、基板層1、電子絶縁層2および電極3からなる積層体4と、基板層1および電極3間に接続される交流電源5とから構成される。なお、電子絶縁層2の表面に触媒層6を設けてもよく、その場合には、処理効果を増進させることができる。また、図2に示すように電極3上を覆うように電極保護層11を設けることもできる。

【0012】基板層1は一方の電極を兼用することか

ら、電気伝導度  $100\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  以上の高電気伝導性材料であることが条件である。このことから合金が最も好ましい。また、ディーゼルエンジンの排ガスの温度が通常  $200\sim 800^\circ\text{C}$  の範囲であることから、電子絶縁層 2 のセラミックと熱膨張率が近いことが電子絶縁層 2 の剥がれや亀裂の発生を少なくするので好ましい。セラミックは熱膨張率が小さく、合金は熱膨張率が大きい材料であるため、合金の中では  $12\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下の低熱膨張率材料を選ぶことが好ましい。この例としては、Fe-Cr 合金であるフェライト系ステンレスの SUS 410、405、430 や、Fe 中に Ni を 35~50% 含むガラスとの封着用合金が挙げられる。

【0013】基板層 1 の厚みは  $30\sim 300\mu\text{m}$  が好ましい。  $300\mu\text{m}$  以上では波状などの変形加工を施す際の加工力が大きくなり、電子絶縁層 2 に傷を付けるなどの問題が発生し製品歩留まりを低下させ、  $30\mu\text{m}$  以下の合金板の作成（通常は圧延加工）は技術的に高価なものとなり実用上のメリットが少ない。

【0014】電子絶縁層 2 は絶縁耐圧の高い要求からセラミック材料が好ましい。例えば、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  などのスピネル材料、さらに、これらの混合物が挙げられる。また、これらは基本材料であり、これらに添加剤を含有させてもよい。例えば、 $\text{ZrO}_2$  に  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  などを 1~15% 含有させたものが挙げられる。上記セラミックの中でも比較的熱膨張率の大きな  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $8\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )、 $\text{ZrO}_2$  ( $10\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )、 $\text{CeO}_2$  ( $12\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ( $10\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) などの材料が特に好ましい。

【0015】電子絶縁層 2 の基板層 1 へのコート方法としては、気相成長法（CVD 法、電子ビーム蒸着、PCVD 法など）、湿式法としてスラリー塗布法、浸漬法、ソルゲル法があり、湿式原料としてはセラミック原料の有機化合物や粉末などが使用できる。

【0016】電子絶縁層 2 の厚みは  $0.005\sim 50\mu\text{m}$  が好ましい。通常、プラズマ放電の駆動電界は  $200\text{kV}/\text{cm}$  であり、また、車載電源を含む一般電源から比較的安価に  $1\sim 1000\text{V}$  の電圧を得ることはそれほど難しくない。従って、 $1000\text{V}/(200\text{kV}/\text{cm})=50\mu\text{m}$  となる。但し、セラミックの絶縁耐圧、既存の膜付け技術の製作精度からくる均質性がさらにお下限厚みを制約すること、およびセラミックの波状加工時に亀裂を発生させることが上限厚みを制約することを考慮すると、 $0.2\sim 20\mu\text{m}$  がより好ましい。電子絶縁層 2 を極力薄くすることにより安定および効率化を図るようにする。

【0017】電極 3 は、スクリーン印刷やディスペンサー法などにより、図に示す櫛状のほか種々の形状パターンで形成される。電極 3 の材料としては、高電気伝導度であり、かつ排ガスの雰囲気温度に耐える耐熱性の高い

材料であることが好ましい。具体的には、Ag、Ni、Cu などの金属や合金のほか固体電解質燃料電池の電極に使用できる  $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{LaCoO}_3$  などのペロブスカイト系材料や  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$  などが挙げられる。電極 3 の厚みは、厚い方が抵抗が低く好ましいが、櫛状電極などはスクリーン印刷が一般的製造技術であるから、コスト的に  $5\sim 200\mu\text{m}$  が好ましい。

【0018】触媒層 6 としてはジルコニア、セリアなどの酸素イオン伝導性材料、 $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{LaCaO}_3$  などのペロブスカイト系材料が例となるイオンと電子の混合伝導性材料と遷移金属などの混合微粉末が挙げられる。

【0019】電極保護層 11 は、雰囲気ガスが多湿の場合などに電極を腐食またはプラズマエッチングによって劣化する現象から保護する役割をもつ。材料は電子絶縁層 2 と同じものが使用できる。

【0020】図 3 は本発明の排ガス処理装置の製造例を説明するための図であり、図 3 (A) は製造方法を説明するための図、図 3 (B) は装置の斜視図である。

【0021】図 1 で説明した積層体 4 を長尺の箔材 7 となるように製造し、この箔材 7 を 2 つの波状加工ロール 8 の間を通して箔材 7 を波形に成形し、2 枚の波形の箔材 7 を両方向から基板層 1 と電極 3 とが接触しない向きで、同時に巻き上げてハニカム体 9 を製造する。その後、基板層 1 と電極 3 にリード線を接続した後、ハニカム体 9 を外筒 10 内にロウ付けにより接合する。

【0022】以上、本発明の実施例について説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく種々の変形が可能である。例えば、上記実施例において、2 枚の波形の箔材 7 を巻き上げてハニカム体 9 を製造しているが一方の箔材 7 は平板状にしてもよい。また、ハニカム体ではなく、箔材 7 を層状に折り畳んだ構造にしてもよい。要するに、排ガスを  $3000\sim 10000\text{m}^3/\text{hr}$  の空間速度処理を行う必要があるので、排ガスとプラズマが十分に接触するように構成すればよい。

【0023】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明によれば、セラミックスを介してプラズマ放電が行われるため、従来のようにガス組成の変化による影響が少なく、大気圧下での低温プラズマにより排ガス中の  $\text{NO}_x$  およびパーティキュレートを安定かつ効果的に低減させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の排ガス処理装置の 1 実施例を示し、図 1 (A) は模式的断面図、図 1 (B) は模式的平面図である。

【図 2】本発明の他の実施例を示す模式的断面図である。

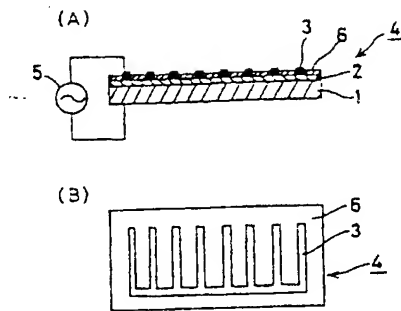
【図 3】本発明の排ガス処理装置の製造例を説明するた

めの図であり、図3 (A) は製造方法を説明するための図、図3 (B) は装置の斜視図である。

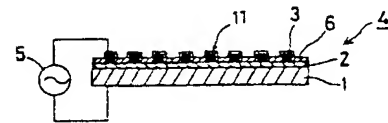
【符号の説明】

1…基板層、2…電子絶縁層、3…電極、4…積層体、  
5…交流電源  
6…触媒層、9ハニカム体、11…電極保護層

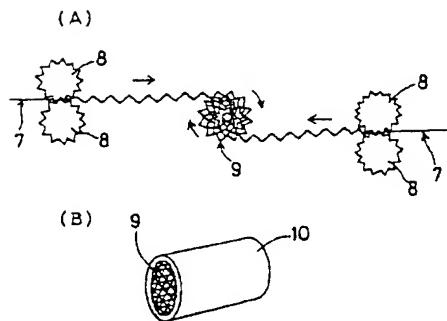
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

F 0 1 N 3/02

識別記号

3 0 1 F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所